

(株) 大林組技術研究所 正員 喜田大三  
 正員 中田礼嘉  
 原田政太\*

### 1. まえがき

近年、石灰安定処理工法が、たとえば関東ロームなどの高含水比火山灰質粘性土、ヘドロあるいはマサ土などの改良のために、注目されている。

さて、この種の工法では、施工管理上混入石灰量を常時測定しなければならない。従来からその測定法として、3に後述の“塩酸中和滴定法”が一般に採用されている。しかし筆者らの数現場における経験によれば、この方法の操作は非常に簡易であるが、その測定値は実際の混入量よりも低い値を示し、しかも条件によつてその測定値が著しくバラックことが認められた。よつて、この方法は不適當であると判断した。

そこで、現場で簡易迅速にしかも正確に石灰量を測定する方法について検討した結果、4に後述の“塩酸溶解-キレート滴定法”を確立することができた。本法によれば、5に述べるように、無処理土の種類や量、石灰量や処理後分析までの放置時間などとは無関係に、実際の混入量の±5%の精度で、10数分以内で石灰量を測定することができる。

なお、石灰処理材として生石灰( $\text{CaO}$ )、消石灰( $\text{Ca(OH)}_2$ )およびこれらを主成分とする製品が市販されている。

### 2. 試料調製

塩酸中和滴定法および塩酸溶解-キレート滴定法で分析に供する試料の調製は次のように行なう。

石灰：現場で使用の石灰を乳鉢中で乳鉢を用いて1mm以下に粉砕し、炉乾燥(110℃)したも

\* 現在、大林道路株式会社

のを供試する。

処理土および無処理土：気乾試料土を乳鉢中でゴムをかぶせた乳棒を用いて1mm以下に粉砕する。処理土については特に1mm以上の砂分中に石灰が残存していないことを確認する。このようにして得た1mm以下の気乾土を炉乾燥(110℃)し、石灰量測定に供試する。

なお、一般に混入石灰量は全乾土当りの重量百分率で設計されるので、無処理土中の1mm以下の土粒子の割合および石灰の含水比を求めて、1mm以下の乾土当りの石灰(110℃乾燥)の混入量を計算しておく。

### 3. 塩酸中和滴定法

本法は、石灰安定処理土を水浸し、カルシウムに基因するアルカリ性を塩酸で中和滴定し、それを処理土中の石灰量に換算する。

#### 3.1 試薬

- (1) 6N塩酸溶液
- (2) フェノールフタレン指示薬

#### 3.2 石灰中のカルシウム量の測定

(1) 110℃乾燥の石灰(1mm以下)3gを精秤し、ビーカーに入れる。

(2) 蒸留水約30mlを加え、ガラス棒でかくはんしたのち、フェノールフタレン指示薬を2~3滴加える。ビーカー内の液は赤色に着色する。

(3) この赤色が無色あるいは黄色に変るまで、ビュレットを用いて塩酸溶液を滴下する。

(4) この液をヒーター上で5分間加熱し、沸トウさせたのち、蒸留水約50mlを加える。液は再び赤色に着色する。そこで、この赤色が無色ある

いは黄色になるまで、さらに塩酸溶液を滴下する(注1)。

(5) この液をヒーター上で1~2分間沸トウさせたのち、室温になるまで放冷する。そして液が赤色となる場合には、さらに塩酸溶液で滴定する。加熱しても液が赤色にならなくなるまで、この操作を繰返す。しかるのち、滴定に要した塩酸溶液の総量を求める。

(6) この測定実験を3連制で行ない、滴定に要した塩酸溶液量の平均値  $T_1$  ml を計算する。

(7) 石灰中のカルシウム量  $C_1$  % (CaOとして) は次式より算出する(注2)。

$$C_1 = 5.608 T_1$$

### 3.3 処理土中のカルシウム量の測定

(1) 110℃乾燥の処理土(1mm以下)10gを精秤し、ピーカーに入れる。

(2) 操作3.2の(2)から(5)まで行なう。この測定実験を3連制で行ない、塩酸溶液量の平均値  $T_2$  ml を求める。

(3) 処理土中のカルシウム量  $C_2$  % (CaOとして) は次式より算出する。

$$C_2 = 1.682 T_2$$

### 3.4 混入石灰量の計算

処理土(1mm以下)中の石灰量  $C_3$  % (乾土内割重量) は次式より算出する。

$$C_3 = (C_2 / C_1) \times 100 = 30 T_2 / T_1$$

なお、混入石灰量は乾土外割重量百分率で設計される場合が多い。このとき、処理土(1mm以下)中の石灰量  $C_4$  % (乾土外割重量) は、石灰が土中で化学反応を起し重量変化するため、 $C_3$  より機械的に換算できない。したがって、あらかじめ重量法によって  $C_4$  から  $C_3$  への換算係数を求めておく必要がある。

(注1) フェノールフタレン指示薬が分解して液の色が判定しにくいとき、さらに指示薬を2~3滴加える。

(注2) 6N塩酸溶液1mlはCaO 0.1682gに相当する。

## 4. 塩酸溶解-キレート滴定法

本法は、石灰安定処理土中のカルシウムを塩酸で溶解し、このカルシウムをEDTA溶液によるキレート滴定で定量し、それを処理土中の石灰量に換算する。

### 4.1 試薬

(1) 約0.01M EDTA(エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水塩)溶液 本液の力価(F)を標準カルシウム溶液を用いて定める。

(2) 約2N水酸化カリウム溶液

(3) 5%硫化ナトリウム溶液

(4) 20%トリエタノールアミン溶液

(5) ドータイトNN

(6) 特級濃塩酸

(7) 希アンモニヤ水(1:10)

### 4.2 石灰中のカルシウム量の測定

(1) 110℃乾燥の石灰(1mm以下)1gを精秤し、ピーカーに入れる。

(2) 濃塩酸約10mlを駒込ピペットで加え、発泡が止んだらガラス棒で時々カクハンしながら希アンモニヤ水約150mlをメスシリンダーでゆすり加える。これをメスフラスコに移し、蒸留水で全量を1ℓにし、メスフラスコを反転振トウしよく混合する。

(3) 本液5mlをホールピペットで三角フラスコに入れる。

(4) 蒸留水で全量を約50mlにしたのち、駒込ピペットで水酸化カリウム溶液、硫化ナトリウム溶液、トリエタノールアミン溶液をそれぞれ約5ml加え、混合する。

(5) ドータイトNN 0.1~0.2gをスプーンで加え、混合する。三角フラスコ内の液は赤紫色に着色する。

(6) EDTA溶液をビューレットにとり、上記

三角フラスコを手で軽く振とうしながら EDTA 溶液を滴下する。三角フラスコ内の液が赤紫色から純青色に変わったときを終点とする。<sup>測定は2連制で行ない、</sup>滴定に要した EDTA 溶液量の平均値  $T_1$  ml を求める(注1)。

(7) 石灰中のカルシウム量  $C_1$  % (CaO として) は次式より算出する(注2)。

$$C_1 = 1.122 FT_1$$

#### 4.3 処理土中のカルシウム量の測定

(1) 石灰量に応じて 1~5 g の範囲で所定量  $W$

g の 110°C 乾燥の処理土 (1 以下) を精秤し、ピーカーに入れる。

(2) 濃塩酸 20 ml をメスシリンダーで正確に加え、約 5 分間ガラス棒でカクハンする。発泡が止んだらガラス棒で時々カクハンしながら希アンモニヤ水 180 ml を正確にメスシリンダーで徐々に加える。そして pH 試験紙で本液の pH が 7~9 であることを確認する。pH が酸性のときは希アンモニヤ水をさらに正確に 50 ml 加える。

(3) この液を口過し、口液を三角フラスコで受ける。この口液 5 ml をホールピペットで三角フラスコに入れる。そして、4.2 の(4)から(6)までの操作を行なう。ただし、EDTA 溶液量の平均値を  $T_1$  ml とする(注1)。

(4) 処理土中のカルシウム量  $C_2$  % (CaO として) は次式より算出する。

$$C_2 = 0.01122 FT_1 V_1 / W$$

ここに  $V_1$  : 濃塩酸と希アンモニヤ水の含量(ml)

#### 4.4 無処理土中のカルシウム量の測定

(1) 110°C 乾燥の無処理土 (1 以下) 10 g を精秤し、ピーカーに入れる。

(2) 操作 4.3 の(2)から(3)まで行なう。ただし、EDTA 溶液量の滴定値を  $T_1$  ml とする。

(3) 無処理土中のカルシウム量  $C_3$  % (CaO として) は次式より算出する。

$$C_3 = 0.001122 FT_1 V_2$$

ここに  $V_2$  : 濃塩酸と希アンモニヤ水の含量(ml)

#### 4.5 混入石灰量の計算

処理土 (1 以下) 中の石灰量  $C_4$  % (乾土内割重量) は次式より算出する。

$$C_4 = \{ (C_2 - C_3) / C_1 \} \times 100 \\ = (10 T_1 V_1 - T_2 V_2 W) / 100 T_1 W$$

なお、 $C_4$  から処理土 (1 以下) 中の石灰量  $C_4$  % (乾土外割重量) への換算は、3.4 を参照のこと。

(注1) 測定は 2 連制で行ない、滴定値の差がその平均値の ±2 % 以上であれば実験を追加する。

(注2) 0.01 M EDTA 液 1 ml は 0.4008 mg Ca、または 0.5608 mg CaO に相当する。

#### 5. 適用結果

石灰処理土中では、石灰中のカルシウムは置換性カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ボゾラン反応による新鉱物などの形態で存在している。このうち塩酸中和滴定法(以下、中和法と略す)で測定できるものは置換性カルシウムおよび水酸化カルシウムだけであるが、塩酸溶解キレート滴定法(以下、キレート法と略す)ではそれらの全てを測定できる。このことを以下の実験結果から説明する。

無処理土として 4 種類の土を選択し、その気乾土および湿潤土に対して石灰(生石灰、消石灰)処理を行ない、各処理土の混入石灰量を中和法およびキレート法で測定した。

生石灰処理の場合のみを表示した。同表から明らかのように、中和法による測定値は設計値よりもきわめて低い値を示すが、キレート法のそれは設計値に近似し、設計値に対する測定値の割合は ±5 % 以内である。消石灰処理の場合もこれと同様な結果を得た。

さて中和法では、湿土の測定値は乾土のものよりも小さく、さらに養生日数が長いほど小さくなっている。この事象は、ボゾラン反応が進行し、

表 生石灰処理土における中和法およびキレート法による混入石灰量の測定結果の比較

処理法	設計混入量 (%)	(実測値/設計値)×100 (%)		処理法	設計混入量 (%)	(実測値/設計値)×100 (%)	
		中和法	キレート法			中和法	キレート法
立川ローム (東京都北多摩郡清瀬町, 火山灰の粘土, 127%, アロフェン, 6.7, 5.6)				三方ヶ原土 (静岡県浜松市, 洪積粘土, 27%, ギブサイト・パキサイト・ハロイサイト, 4.6, 4.1)			
乾土+石灰	5	37.4	98.7	乾土+石灰	5	75.2	101.2
	10	54.9	102.1		10	72.2	96.7
	20	77.8	100.5		10	72.2	96.7
湿土+石灰 (処理直後)	5	14.5	101.4	湿土+石灰 (処理直後)	5	49.0	95.0
	10	45.3	99.4		10	50.6	102.5
	20	63.3	104.7		10	50.6	102.5
湿土+石灰 (処理15日後)	5	tr.	104.3	湿土+石灰 (処理15日後)	5	49.0	102.0
	10	5.5	103.9		10	50.6	105.0
	20	8.6	102.0		10	50.6	105.0
灰土 (熊本県鹿本郡植木町, 火山噴出物の風化粘土, 52%, ハロイサイト, 6.8, 4.3)				マサ土 (愛知県豊田市, 1mm以下, 10%, ハロイサイト・メタハロイサイト, 5.5, 4.2)			
乾土+石灰	5	84.7	103.2	乾土+石灰	5	97.0	95.6
	10	98.6	99.5		10	94.8	97.8
湿土+石灰 (処理直後)	5	61.2	102.4	湿土+石灰 (処理直後)	5	78.4	104.4
	10	90.4	101.8		10	66.6	103.1
湿土+石灰 (処理15日後)	5	2.2	104.0	湿土+石灰 (処理15日後)	5	70.4	96.0
	10	13.1	102.1		10	60.8	104.3

(注1) 混入石灰量の表示は、乾土外割重量百分率である。

(注2) 無処理土の説明(採取場所, 土性, 自然含水比, 主なる粘土鉱物, 水浸時の pH, KC 浸漬時の pH)

中和法における弱アルカリ性から中性の穏やかな滴定条件下で分解されない各種鉱物、たとえばアルミン酸カルシウム水和物あるいは加水ゲーライトなど、が処理土中に生成する<sup>1)</sup>ためである。一方、キレート法では強酸性という過酷な条件下で一次鉱物に由来するカルシウム以外のカルシウム化合物を分解・溶出するので、混入した全カルシウム量を測定することができる。

またポズラン反応が生じない試料(気乾土+石灰)においても、中和法による測定値は設計値よりも低い。立川ロームでは、それがもつとも顕著である。これは単なる無処理土の pH が酸性であることだけで説明できない現象である。恐らく滴定時における石灰と粘土鉱物との化学反応が、特に非晶質粘土鉱物アロフェンを多く含む立川ロームで迅速に行なわれているものと思われる。

なお、上述のように中和法で完全に混入石灰量を測定できないことは、逆に、ポズラン反応にもなる新鉱物生成による地盤改良に関する石灰処理の効果を裏付けている。これに関しては別に報告する。

ところで、キレート法による測定所要時間は、試料数が1個では10数分であるが、試料数が4個以上では1個につき5分以内となり、迅速に測定できる。

以上、キレート法は現場で石灰量を正確に簡易迅速に測定するのに適していると判断した。

(参考文献)

1) たとえば、喜田・中田: 高含水比火山灰質粘性土における生石灰処理 - 土の化学的改良に関する研究(第2報)、大林組技術研究所報 162 (1968)。